



で挙げられる出立を含むポリフェニレンエーテル類であり、Q'は一分子中に3～6個のフェノール性水酸基を持つ、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する3～6位または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換したQを表し、Q'と結合した3～6のポリフェニレンエーテル類は四つとも異なる。(1)～(5)はそれぞれ多官能ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.5モル%以上50モル%以下である結果見4よりもよい。)

(2)～(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ該化成材料をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出液ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の屈折率が該化成材料ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01屈屈率%以上5屈屈率%以下であり、かつクロロホルム抽出液ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラムのビーク面積による分析で、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④トリアリルイソシアヌレートおよび⑤トリアリルシアンエーテルと含むことを特徴とする該化成材料。

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(5)} \times 100 \leq 40$$

(ここで、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>およびR<sub>4</sub>'は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の少なくとも1つは水素以外であり、かつR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は同一でも異なっていてもよい。)

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、該化成多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、および該樹脂組成物を優化して得られる優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する。

さら本発明は、該化成多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る該化成材料。

2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④トリアリルイソシアヌレートおよび⑤トリアリルシアンエーテルと含むことを特徴とする該化成材料。

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(5)} \times 100 \leq 40$$

(ここで、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>およびR<sub>4</sub>'は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の少なくとも1つは水素以外であり、かつR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は同一でも異なっていてもよい。)

(1)～(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーク面積を表わす。)

かつ該樹脂組成物と金属性とから成る該化成材料とが適合された該化成材料と金属性とから成る該化成材料がクロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ該クリオロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフターによる分析で、①

該樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアンエーテルと含むことを特徴とする該化成材料。

$$R_2 - CH_2 - R_1$$

(ここで、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の少なくとも1つは水素以外であり、かつR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は同一でも異なっていてもよい。)

(1)～(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーク面積を表わす。)

かつ該樹脂組成物と金属性とから成る該化成材料とが適合された該化成材料と金属性とから成る該化成材料がクロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ該クリオロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフターによる分析で、①

該樹脂組成物がスクリュープレス法によると分析で、①

成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアンエーテルと含むことを特徴とする該化成材料。

(従来の技術)



(ここで、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>およびR<sub>4</sub>'は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の少なくとも1つは水素以外であり、かつR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は同一でも異なっていてもよい。)

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、該化成多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、および該樹脂組成物を優化して得られる優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に係る。

ポリフェニレンエーテルは優れた耐熱性と電気的特性を有するものの、耐候性、特に高湿度領域での耐電特性が悪いといいう欠点を有している。この問題を解決する新しい材料としてボリフェニレンエーテルが近年注目をあび現亟り高耐候性への応用が試みられている。

ボリフェニレンエーテルは優れた耐熱性と電気的特性を有した柔軟性を有する。しかしながら、これが他の樹脂組成物と基材とから成る該化成材料。

一方米国特許第4347472号には、ビニル基置換

化合物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアンエーテルと含むことを特徴とする該化成材料。

$$R_2 - CH_2 - R_1$$

(II)

(ここで、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子、アリル基やエポキシ樹脂などより優れた耐熱性、寸法安定性が要求される。例えばアリル封端やエポキシ樹脂などは、使用から数年以内に熱強度が低下する。)これらは各種の性能をバランスよく有するものの、耐候性、特に高湿度領域での耐電特性が悪いといいう欠点を有している。この問題を解決する新しい材料としてボリフェニレンエーテルが近年注目をあび現亟り高耐候性への応用が試みられている。

ボリフェニレンエーテルは優れた耐熱性と電気的特性を有した柔軟性を有する。しかしながら、これが他の樹脂組成物と基材とから成る該化成材料。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、該化成多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、および該樹脂組成物を優化して得られる優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に係る。

ボリフェニレンエーテルは優れた耐熱性と電気的特性を有するものの、耐候性、特に高湿度領域での耐電特性が悪いといいう欠点を有している。この問題を解決する新しい材料としてボリフェニレンエーテルが近年注目をあび現亟り高耐候性への応用が試みられている。

Polymer Science誌、第49巻、267頁(1961)に示している。しかししながら、これらの単純組合では分子量の減少が認められず、しかもも焼失されず、ボリマーを空気中に放置すると、2、3週間で硬化して使用不能となる。

米国特許第3281353号および同3422062号には、2,6-ジメチルフェノールと2-アリル-6-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールとの共重合体が開示されている。この共重合体は、分子量は高いものの溶解度が優化温度よりも高いため熱変形を行うことは不可能である。かかる形状の改良方法として米国特許第3422062号においては多量の可塑剤の併用が試みられているが、これはボリフェニレンエーテルの優れた耐電特性(低誘電率、低絶縁正接)を損うだけでなく、耐熱性が悪くなる。またこの場合の可塑剤の一つとして、ボリゴラン置換化水素化合物に対する抵抗性が極めて強く、これらの溶解に溶解する。

ボリフェニレンエーテルとして利用すれば、改質する方法の一つとして、ボリフェニレンエーテルの組中に架橋剤を導入しさらに硬化させた後ボリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案されているが、今のところ既定すべき方法は確められていない。

Kurianらは、該化成多官能ポリフェニレンエーテルとして、2-アリル-6-メチルフェノールまた4,2,6-ジアリルフェノールの重合体をJournal of

Polymer Science誌、第49巻、267頁(1961)に示している。しかししながら、これらの単純組合では分子量の減少が認められず、ボリマーを空気中に放置すると、2、3週間で硬化して使用不能となる。

米国特許第3281353号および同3422062号には、2,6-ジメチルフェノールと2-アリル-6-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールとの共重合体が開示されている。この共重合体は、分子量は高いものの溶解度が優化温度よりも高いため熱変形を行うことは不可能である。かかる形状の改良方法として米国特許第3422062号においては多量の可塑剤の併用が試みられているが、これはボリフェニレンエーテルの優れた耐電特性(低誘電率、低絶縁正接)を損うだけでなく、耐熱性が悪くなる。またこの場合の可塑剤の一つとして、ボリゴラン置換化水素化合物に対する抵抗性が極めて強く、これらの溶解に溶解する。

ボリフェニレンエーテルとして利用すれば、改質する方法の一つとして、ボリフェニレンエーテルの組中に架橋剤を導入しさらに硬化させた後ボリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案されているが、今のところ既定すべき方法は確められていない。

Kurianらは、該化成多官能ポリフェニレンエーテルとして、2-アリル-6-メチルフェノールまた4,2,6-ジアリルフェノールの重合体をJournal of

Polymer Science誌、第49巻、267頁(1961)に示している。しかししながら、これらの単純組合では分子量の減少が認められず、ボリマーを空気中に放置すると、2、3週間で硬化して使用不能となる。

ボリフェニレンエーテルは優れた耐熱性と電気的特性を有するものの、耐候性、特に高湿度領域での耐電特性が悪いといいう欠点を有している。この問題を解決する新しい材料としてボリフェニレンエーテルが近年注目をあび現亟り高耐候性への応用が試みられている。

— 495 —

開62-224447号、同62-269460号、同62-271983号を参照)。しかしながらこれらの硬化体は、トリクロロエチレンで溶解すると不溶ではあるものの融けや反りが生じるため、アリント結合物として使用するにはなお弱屈屈性の改善が不十分であるという問題点があった。(発明が解決しようとする課題)

本発明は以上の事象に鑑みて、ボリフェニレンエーテルの優れた耐熱性・耐溶剂性を保持しつつ、耐強屈屈性により一箇所改質された新規な硬化性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供しようとするものである。

以上のようないくつかの問題を解決するため、本発明者はまず先にトリクロロエチレンエーテル樹脂組成物を用いて、構成する樹脂を解説する。(図1)は上述のようないくつかの問題を解決するための手順である。

本発明者はまずアリル基を有する樹脂を解説し、構成する樹脂を解説する。(図2)は上記の手順を示す。

(a) 下記一般式(I)から実質的に構成される硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物であって、

- 15 -

次式で定義されるアリル基およびノマトキシル基の平均官能度が0.1モル%以上100セル%以下である硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂と

平均官能度

 $\times 100(\%)$ 

(b) トリアリルシラヌレートおよびノマトキシル基の平均官能度

 $\times 100(\%)$ 

を含むボリフェニレンエーテル樹脂であり、Q'は一方子中に3~6個のフェノール性水素基のオルト位およびパラ位に偶合して存在する樹脂を有する3~6個性フェノール化合物の複数Qおよびノマトキシル基およびノマトキシル基で置換されたQを表わし、Q'と結合した3~6のボリフェニレンエーテル樹脂は同じでも異なるてもよい。)

本発明の第2は、クロロホルム非溶出性ボリ

フェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、該硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物は組成式(II)によると分析で、①2-

- 17 -

—498—

メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、  
③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチルフェノール、およびトリアリルシラヌレートおよびノマトキシル基の3,5位にビニル基を導入する方法によつて得られるものである。すなわち、このようにして得られたビニル基は構造の供給源やアーテル結合を介せば溶度が低く、耐強屈屈性により一箇所改質された新規な硬化性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供しようとするものである。

本発明者はまず先にトリクロロエチレンエーテル樹脂組成物を用いて、構成する樹脂を解説する。(図3)は上記の手順を示す。

(a) 下記一般式(I)から実質的に構成される硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物であつて、(b)前記一般式(I)から実質的に構成される硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物が、(a)前記一般式(I)から実質的に構成される硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂であつて、次式で定義されるアリル基およびノマトキシル基の平均官能度が0.1モル%以下である硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物が、(b)トリアリルシラヌレートおよびノマトキシル基とを合併しており、

平均官能度

 $\times 100(\%)$ 

(b) トリアリルシラヌレートおよびノマトキシル基とを合併しており、

平均官能度

 $\times 100(\%)$





ガスクロマトグラフィー等の分析手法により実験にべたつきのないフィルムが得られ、取り扱いが容易である。第2の特徴は好研究性に優れる点であり、塗覆材またはフィルムがグル化するごとなく長期間保存ができる。そして第3の特徴は、ガラス瓶移動度が低く操作性に優れるため、熱成形が行いやすい点である。

次に本発明の第2である優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物について説明する。この優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1として述べた優化多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を加熱等の方法により優化することによって得られるものである。

該優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がボリフェニレンエーテルおよび、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートから成る組成物を優化させたものであるという

ことについては、例えばIRスペクトル法、固体

の均分解能試験装置（以下NMRと略称する）スペクトル法（いわゆるCP-MAS）、熱分解スペクトル法

- 39 -

定されるものではなく、加熱フライメント法、加熱炉法、高圧燃焼加熱法、レーザー加熱法等あらゆる方法が利用できる。特に高圧燃焼加熱法（キュリーポイントバイロライサー）は非常に迅速な加熱が可能であり、かつ優れる温度が正確で可視性があるため本分析に優適である。

熱分解条件は、特に限定するものではないが、例えば不活性ガス雰囲気下、500°Cで4秒間加熱すれば本分析を行うにあたっては十分である。不活性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスマトララフのキャリヤーガスと共に利用できる。

本発明の第1として記述した優化多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物中のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの占める割合が大きくなると、それに対応して①の生成量に対する②の生成量が増大する。先の不活性ガス中でのトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート③の量が不足し、耐药品性の改善が不十分となつて好ましくない。逆に不活性ガス中でのトリアリルイソシアヌレート③の量が過剰になると、諸特性が低下したり悪い材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスマトララフに用いられると熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に困

ム抽出率より決定できる。ここでさうクロロホルム抽出率とは、該抽出率は、該抽出物中には、該抽出物がリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロロホルム中に25°Cで12時間浸透して得られる量であり、該抽出物成物のクロロホルム浸透前の量として次式に従つて計算される。

$$\text{クロロホルム抽出率} = \frac{\text{クロロホルム抽出率の量}}{\text{浸透前の量}} \times 100\% \quad (1)$$

クロロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01以上5重量%以下である。0.01重量%未満の場合は、優化体が既になり好ましくない。逆に5重量%を越えるときは別薬品性が不十分でありやはり好ましくない。クロロホルムに優選させるには、クロロホルムの熱分解ガスクロマトグラフィーと並んで有効な方法は、クロロホルム抽出物の解析である。本発明の優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量をクロロホルム

- 44 -

- 43 -

- 40 -

本分析ではガスクロマトグラフの検出器として利⽤できるのは、熱伝導型検出器（TCD）と水素炎イオン化型検出器（FID）であり、質量分析装置（MS）と連絡して熱分解GCMSとして利用することも可能である。また定性を目的としてフーリエスペクトル（FT-IR）を検出器代りに用いることも可能である。

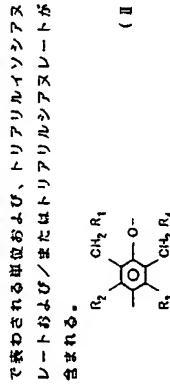
本発明の優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造を解析する手法として熱分解ガスクロマトグラフィーと並んで有効な方法は、クロロホルム抽出物の解析である。本発明の優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量をクロロホルム

ム抽出率より決定する。ここでさうクロロホルム抽出率とは、該抽出率は、該抽出物中には、該抽出物がリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロロホルム中に25°Cで12時間浸透して得られる量であり、該抽出物成物のクロロホルム浸透前の量として次式に従つて計算される。

$$\text{クロロホルム抽出率} = \frac{\text{クロロホルム抽出率の量}}{\text{浸透前の量}} \times 100\% \quad (1)$$

- 504 -

の間にさうクロロホルム抽出率の量をクロロホルム抽出物の量と定めることによれば、クロロホルム抽出物がリフェニレンエーテル樹脂組成物の成分およびその構造を知ることが可能である。クロロホルム抽出物の組成は、必ずしもとの優化性多官能ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成と一致するわけではなく、一般式（II）で表わされるボリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが含まれる。



本発明の第1に示した（a）成分の優化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂の平均置換率に一致するわけではない。さらに、（a）成分中のQ<sub>1</sub>で表わされる水素原子、アル基またはプロピル基で、リフュニレンエーテル樹脂の平均置換率に一致するわけではない。

本発明においては、抽出物と抽出率との比

- 45 -

- 42 -

- 503 -

はそれぞれ熱分解成物①～⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。上記の熱分解成物のうち①～④はボリフェニレンエーテルに起因する生成物であり、その生成量については例えば、Journal of Applied Polymer Science誌、第22号、239頁(1978)に詳細に報告されている。

本発明の第1として記述した優化多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物中のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの占める割合が大きくなると、それに対応して①～④の生成量に対する⑤の生成量が増大する。先の不活性ガス中でのトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート③の量が不足し、耐药品性の改善が不十分となつて好ましくない。逆に不活性ガス中でのトリアリルイソシアヌレート③の量が過剰になると、諸特性が低下したり悪い材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスマトララフに用いられると熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に困る熱分解の方法は、前述の通りNMRスペクト

- 46 -

- 45 -

NMR ル法が有効であるが、その中でも特に <sup>-</sup>NMR が有効である。また IR スペクトル法も利用でき る。

以上述べてきた本発明の第 2 である硬化ボリ フニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめる と、まずは第 1 は、その優れた耐薬品性である。ト リアリルソジアスレートおよびまたはトリアリ ルシルアスレートを含まないボリフェニレンエーテ ルのための硬化性が、外樹脂の硬化がまだしい たものに對し、本発明の硬化ボリフェニレンエーテル 樹脂組成物は同じ処理を施しても成膜は小さく、 外觀の変化も認めなかつた。また第 2 の特徴 は、ボリフェニレンエーテルの塗れた路電特性 により著しく堅硬し、外樹脂の硬化がまだしい たものに對し、本発明の硬化ボリフェニレンエーテル 樹脂組成物は同じ処理を施しても成膜は小さく、 外觀の変化も認めなかつた。また第 2 の特徴 は、ボリフェニレンエーテルの塗れた路電特性 により、プリント基板等の材料として有用である。

さらに本発明における硬化反応は、硬化性多官能 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を用いた場合 など天然樹脂布：カーボン繊維布：クラフト紙、 コットン紙、紙・ガラス繊維などの天然セルロース系布などが、それぞれ单板で、あるいは 2 層 以上併せて用いられる。

本発明の第 1 に示した硬化性多官能ボリフェニ レンエーテル樹脂組成物と上記の塗料を複合化す る方法としては、既知樹脂組成物を前述のハロゲン 四換化水素や芳香族四換化水素などのうちから選 んだ樹脂または混合溶媒に溶解させ、基材に含浸 させた後乾燥する方法がとられる。含浸は通常被 膜（ティッピング）または塗布によって行なわ る。

含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能で あり、またこの組成や基材の異なる複数の溶被 を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする塗 被組成および樹脂量に調整することも可能である。

本発明の硬化性樹脂組成物に選した樹脂組成は、 本発明の第 1 の硬化性多官能ボリフェニレンエーテ ル樹脂組成物と同样、(a)成分の硬化性多官能 ポリフェニレンエーテル樹脂が 38~40重量%、 (b)成分のトリアリルソジアスレートおよびまたはトリアリルシルアスレートが 2~60重量%の 比例であり、前述の開始剤がさらに第 3 の成分と

- 47 -

- 48 -

ル層の付加反応によって起こるため、エポキシ樹 脂やボリミド樹脂の様に結合反応に起因する水、 カス等の副生物が生成せず、均一でボイドのない フィルム、シート、成形品が得られるという特徴 も有する。

次に本発明の第 3 である硬化複合材料について 説明する。この硬化複合材料は、本発明の第 2 と して述べた硬化ボリフェニレンエーテル樹脂組成 物と基材どちら成る複合材料であり、特に限らずす るものではないが、本発明の第 3 の硬化性複合材 料を加熱等の方法により硬化することによって得 ることができる。例えば該硬化性複合材料を複数 枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間に接着せしめ ると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合 材料を得ることができる。熱層に就して、本発明 の第 1 として述べた硬化性多官能ボリフェニレ ネーテル樹脂組成物と基材としては、ローピングクロス、クロス、ショックアドマット、サー フェンシングマットなどの各種ガラス布：セラミック 織物布、アスベスト布、金属性織物布およびその 他合成もしくは天然の凱羅織物布：ボリビニルア ルコール樹脂、ポリエスチル樹脂、アクリル樹脂、 全芳香族アミド樹脂などの合成織物からなる。 これら織物または不織布：紡布、麻布、フェルトな どの天然樹脂布：カーボン繊維布：クラフト紙、 コットン紙、紙・ガラス繊維などの天然セルロ ブース系布などが、それぞれ单板で、あるいは 2 層

- 51 -

して配合してもよい。開始剤の好ましい量は本発 明の第 1 と同様で、(a)成分と (b)成分の和を基 体として 1~10重量部、より好ましくは 0.1~5 重量部である。開始剤の他に目的に応じて前述 の汎用材や添加剤を用いてもできる。

本発明の硬化性複合材料における基材と樹脂組 成物は特に限定されるものではないが、基材 5~30重量%、より好ましくは 10~80重量%、基材に 合成樹脂または混合溶媒に溶解させ、基材に含浸 させた後乾燥する方法がとられる。含浸は通常被 膜（ティッピング）または塗布によつて行なわ る。

含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能で あり、またこの組成や基材の異なる複数の溶被 を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする塗 被組成および樹脂量に調整することも可能である。

本発明の硬化性複合材料に選した樹脂組成は、 本発明の第 1 の硬化性多官能ボリフェニレンエーテ ル樹脂組成物と同样、(a)成分の硬化性多官能 ポリフェニレンエーテル樹脂が 38~40重量%、 (b)成分のトリアリルソジアスレートおよびまたはトリアリルシルアスレートが 2~60重量%の 比例であり、前述の開始剤がさらに第 3 の成分と

- 52 -

(5) はそれぞれ樹脂組成物①、②、③、④およ び⑤に起因する樹脂ガスクロマトグラムのビー ク面積を表す。)

かつ該硬化複合材料をクロロホルムにより 23℃で 12時間処理することによって得られるクロロホル ム抽出性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物の量 が該硬化ボリフェニレンエーテル樹脂組成物を基 体として 0.01重量%以上 5重量%以下であり、か つ該クロロホルム抽出性ボリフェニレンエーテル 樹脂組成物が次の一級試験 (II) で絞りされる単位 および、トリアリルソジアスレートおよびトリアリルシルアスレートを含むことを特徴と している。



(ここで、R<sub>1</sub>・R<sub>2</sub>・R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は各々機 立に水素原子、アリル基またはアロバギル基で あり、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> の少くとも 1 つは水素以外で

無い取り扱い性の良さであり、第 2 に耐候安定性 があり、第 3 に優れた耐成形性である。

次に本発明の第 4 である硬化複合材料について 説明する。この硬化複合材料は、本発明の第 2 と して述べた硬化ボリフェニレンエーテル樹脂組成 物と基材どちら成る複合材料であり、特に限らずす るものではないが、本発明の第 3 の硬化性複合材 料を加熱等の方法により硬化することによって得 ることができる。例えば該硬化複合材料において樹脂組成物における基材と樹脂とを複数枚重ねさせしめ ると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合 材料を得ることができる。熱層に就して、本発明 の第 1 として述べた硬化性多官能ボリフェニレ ネーテル樹脂組成物をフィルム状に風乾したもの を上述の硬化性複合材料と組み合わせて用いても よい。また一度器器硬化させた硬化複合材料と液 化性複合材料およびまたは基材および樹脂組成物と液 化性複合材料おもびまたは硬化性多官能ボリフェニレンエーテル樹脂組成物を組み合せて新た な硬化複合材料を得ることも可能である。

- 53 -

本発明の硬化複合材料は、本発明の第 2 として述べた硬化ボリフェニレンエーテル樹脂組成物と液 化性複合材料の電気特性があり好ましくない。

本発明の硬化複合材料は、本発明の第 2 として述べた硬化ボリフェニレンエーテル樹脂組成物と液 化性複合材料の電気特性があり好ましくない。

本発明の硬化複合材料は、本発明の第 2 として述べた硬化ボリフェニレンエーテル樹脂組成物と液 化性複合材料の電気特性があり好ましくない。

あり、かつR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は同一でも異なっていてもよい。) 热分解ガスクロマトグラフィーによる分析方法でクロロホルム抽出物リフレンエーテル溶液試験成物の解析手法等については、本発明の第2の項述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第4である硬化条件としては、本発明の第2で述べた硬化ボリフェニレンエーテル基團組成物の特徴がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特徴は複数の耐熱品性であり、第2の特徴は複数の耐熱品性であり、第3に均一でボリドのない形成品が得られるという点である。これに加えて、本発明の硬化条件材料はハンド耐熱性に優れており、260℃のハントン浴の上で120秒間加熱を続けても何ら外観の変化は認められなかった。また強度と寸法安定性(ヤードおよび2方向)にも優れていた。これらの特徴はいずれも、この硬化条件材料がアリント基材料、特に多留版の材料として有利に使用できることを示している。

- 55 -

最後に本発明の第5である構成体について説明する。この構成体は、本発明の第4として上で説明した硬化条件と金属箔とから成る構成体である。本発明に用いられる金属箔としては、銀箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に規定されないが、5～200μm、より好ましくは5～100μmの範囲である。

本発明の構成体を育む方法は、特に規定されるものではないが、例えば本発明第3の硬化条件と金属箔を目的にした樹脂成形装置がそのままあてはまる。そこで、その第1の特徴は複数の耐熱品性であり、第2の特徴は複数の耐熱品性であり、第3に均一でボリドのない形成品が得られるという点である。これに加えて、本発明の硬化条件材料はハンド耐熱性に優れており、260℃のハントン浴の上で120秒間加熱を続けても何ら外観の変化は認められなかった。また強度と寸法安定性(ヤードおよび2方向)にも優れていた。これらの特徴はいずれも、この硬化条件材料がアリント基材料、特に多留版の材料として有利に使用できることを示している。

- 56 -

より少なくなると構成体の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%よりも多くなると構成体の電気特性がより好ましくない。

本発明の構成体は、本発明の第4として述べた硬化条件材料と金属箔とから成る構成体であるので、その特徴および分析方法は本発明の第4の項で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第5である構成体の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化ボリフェニレンエーテル基團組成物の特徴および上記本発明第4の硬化条件材料の特徴がそのままである。すなわち、その特徴の第1は優れた耐熱品性であり、第2は優れた強度と寸法安定性であり、第3は均一でボリドのない形成品が得られるという点であり、第4にハンド耐熱性、寸法安定性が挙げられる。これらに加えて、本発明の構成体は金属箔との接着性にも優れていた。以上の特徴はいずれも、この構成体がアリント基材料、特に多留版の材料として有利に使用できることを示している。

- 57 -

- 58 -

(実施例)

以下、本発明の一実施例にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれら実施例に限定するものではない。

実施例1～7

硬化性ボリフェニレンエーテル樹脂の合成

一般式(I)に示した硬化性ボリフェニレンエーテル樹脂の代表的な例として、表1に示すようなアリル基置換ボリフェニレンエーテルを合成した。合成法はいずれも同様であるが、代表例として実施例3について説明する。

30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/C$ は0.61であった。

表1に示した組成で樹脂相成物を調製した。

表1に示した組成で樹脂相成物を調製する。

平均燃焼率10%のアリル基置換PPE-1.54g、トリアリルイソシアヌレート(以下TACと略称する)0.69g、開始剤として2,5-ジメチル-2-ヒドロペルオキシド(以下THP)と船形350mgをトラヒドロフラン(以下THF)と船形300mlに溶解させ、N-アチルピロリドン(1.5g/ml)、ヘキサン溶媒350mlを加えて窒素雰囲気下、40℃で1時間反応させた。続いてアセトニトリル抽出物を母液とし、

- 59 -

(日本油圧機器バーへキシング25日)0.18gをトリクロロエチレン120mlに溶解して23℃にてキャストイング法により成膜した。このフィルムの厚みは約100μmで、表面の平滑性は優れ、べたつきのないものであった。

他の実施例についても同様に、日本油圧機器バーヘキシング25日を両側面として用いキャスティング法によりフィルム状の樹脂相成物を得た。いずれも良好な耐熱性に優れ、平滑でべたつきのないフィルムが母材られた。

以上のフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもケル化は起こらず、長期保存性にも優れたものであった。

硬化性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物は、通常および分析方法は本発明の第4の項で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第5である構成体の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化ボリフェニレンエーテル基團組成物の特徴および上記本発明第4の硬化条件材料の特徴がそのままである。すなわち、その特徴の第1は優れた耐熱品性であり、第2は優れた強度と寸法安定性であり、第3は均一でボリドのない形成品が得られるという点であり、第4にハンド耐熱性、寸法安定性が挙げられる。これらに加えて、本発明の構成体は金属箔との接着性にも優れていた。以上の特徴はいずれも、この構成体がアリント基材料、特に多留版の材料として有利に使用できることを示している。

- 57 -

- 58 -

リルプロマイド30gを加え、40℃のままさらに30分間搅拌した。底液に水2.8mlとメタノール2.8mlの混合溶媒を加え、ポリマーを析出させた。

底液とメタノール洗浄を5回繰り返した後、80℃で14時間真空乾燥させ、白色粉末状のアリル基置換PPE-1を精製した。<sup>1</sup>H-NMRにより求めたアルキル基の平均燃焼率は10%であった。また30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/C$ は0.61であった。

実施例1、2及び4～7に於てもN-アチルリチウムとアリルプロマイドの量を変えることによりアルキル基の平均燃焼率の異なるボリフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物

表1に示した組成で樹脂相成物を調製した。

表1に示した組成で樹脂相成物を調製する。

平均燃焼率10%のアリル基置換PPE-1.54g、トリアリルイソシアヌレート(以下TACと略称する)0.69g、開始剤として2,5-ジメチル-2-ヒドロペルオキシド(以下THP)と船形350mgを船形300ml中に溶解させ、N-アチルピロリドン(1.5g/ml)、ヘキサン溶媒350mlを加えて窒素雰囲気下、40℃で1時間反応させた。続いてアセトニトリル抽出物を母液とし、

- 60 -

温度が低く活動性に優れていたため、プレス成形は容易であった。押されたシート状硬化物の特性を表2にまとめた。各物性の測定は次に述べる方法により行った。

1. クロロホルム抽出母液ボリフェニレンエーテル樹脂相成物

シートの一部をヤスリで削って樹脂未化し、クロロホルム中に23℃で30時間没浸して、その後の重さから次式に従つて求めた。

$$\frac{\text{クロロホルム抽出母液ボリフェニレンエーテル樹脂相成物}}{\text{クロロホルム抽出母液の重さ}} \times 100(\%)$$

2. フェノール錠とTACの燃分解生成比

シート状硬化物の樹脂未を燃分解ガスクロマトグラフで分析することにより求めた。燃分解ガルボルム抽出物を母液とし、

- 62 -

- 58 -

— 508 —

- 57 -

- 58 -

ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

$$\text{フェノール類とTAICの熱分解生成比} = \frac{(5)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100$$

(熱分解法④)

日本分析工業 キュリーポイントバイロライザー JHP-3S  
オープン温度 300°C  
熱分解条件 590°C, 4秒  
ガスクロマトグラフ)

ヒューレットパッカード 5890A  
カラム J & W 社 08-1  
カラム直径 0.25mm 1.0 × 30m

キャリヤーガス He  
検出器 FID  
ガスクロマトグラムのピークの固定は、市販の試薬を標準として用い、保持時間、質量スペクトルおよびFT-IRスペクトルを比較することにより行った。

フェノール類とTAICの熱分解生成比は次式に従って計算した。

$$\text{蒸沸後の量} - \text{蒸沸前の量} \times 100(\%)$$

- 63 -

- 64 -

- 67 -

### 6.3 ~ 6.6ppm (PPE のフェニル基)

比較例 1 ~ 3

表 1 に示したように、比較例 1 では PPE - 1 をそのまま用いて樹脂組成物を調製した。比較例 2 および 3 では、PPE - 1 に実施例 3 と同じ方法でアリル基を 0.05% 増入したもの用いた。実施例 1 ~ 7 同じ方法で樹脂組成物の成膜を試みたが、いずれも膜がなびくことが多數でさ

フィルム状にはならなかった。乾燥温度を 23°C ~ 50°C と変更することにより成膜は可能となつたが、表面の平滑なフィルムは得られなかつた。

このフィルムを用いて実施例 1 ~ 7 と同じ方法で熱硬化と硬化物の物性測定を行つた。結果を表 2 にまとめた。いずれの場合もアリル基の効果が無いかあるいは不十分なため、実施例と比較して耐トリクロロエチレン性が悪かつた。

(以下余白)

特開平4-88055(18)

特開平4-88055(17)

### フェノール類とTAICの熱分解生成比

示差走査熱量計 (DSC) により求めた。

4. 耐トリクロロエチレン性  
シート状化物を約 15 度角に切り出し、トリクロエチレン中で 5 分間煮沸し、取り出してから 5 分後の重量増加を次式から求めた。また外観の変化を目視により観察した。

$$\text{重量増加} = \frac{\text{蒸沸後の量} - \text{蒸沸前の量}}{\text{蒸沸前の量}} \times 100(\%)$$

5. 鋼電導、鋼電正接 1 MHz で測定を行つた。  
いずれの実施例についても耐トリクロロエチレン性は良好であり、鋼電特性に優れていた。

一方、硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造を確認するためには以下のようない解析を行つた。  
まず熱粉砕した硬化体の FT-IR (熱粉砕反射法) を測定し、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル骨格の存在を確認した。その主興味ピーカーの帰属は次の通りであった。

	1.9 ~ 2.2ppm (PPE のメチル基)	2.5 ~ 2.8ppm (TAIC の -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )	3.0 ~ 3.2ppm (PPE のメチル基)	3.4 ~ 3.6ppm (TAIC の -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )	3.8 ~ 4.0ppm (TAIC の -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )	4.1 ~ 4.3ppm (TAIC の -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )	4.5 ~ 4.7ppm (TAIC の -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )	4.8 ~ 5.0ppm (PPE の -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )	5.2 ~ 5.4ppm (TAIC の -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )	5.6 ~ 6.0ppm (TAIC の -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )	
実施例 1	アリル基	アリル基	アリル基	アリル基	アリル基	アリル基	アリル基	アリル基	アリル基	アリル基	アリル基
実施例 2	4.0	4.6	0.6	0.59	0.47	0.45	0.43	0.40	0.37	0.35	0.33
実施例 3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
実施例 4	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
実施例 5	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
実施例 6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
実施例 7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
比較例 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例 2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
比較例 3	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

示ルム抽出性がポリフェニレンエーテル樹脂組成物を抽出した。この里クロロホルム溶液を NMR リンプロ管に少し H - NMR を測定したこところ、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテルと 2 構成のアリル基が確認された。このうち一方のアリル基は、樹脂組成物の原料として用いた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基と化学シグナルが一致した。もう一方のアリル基は TAIC のアリル基であった。主鎖なビーグの帰属は次の通りである。

1.9 ~ 2.2ppm (PPE のメチル基)	アリル基										
4.0	4.6	0.6	0.59	0.47	0.45	0.43	0.40	0.37	0.35	0.33	0.31
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30

次に硬化物の微粉末を里クロロホルム (CDCl<sub>3</sub>) 中に 23°C で 12 時間浸漬し、クロロ

- 509 -

表 1 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(1)

	Q	PPE の構造	樹脂組成(重量%)	TAIC	開始剤	成膜性
実施例 1			0.6	0.59		○
実施例 2			4	0.60		○
実施例 3			10	0.61		○
実施例 4			19	0.47		○
実施例 5			30	0.45	90	10 3 ○
実施例 6			51	0.43		○
実施例 7			78	0.40		○
比較例 1			0	0.57		×
比較例 2			0.05	0.59		×
比較例 3			0.05	0.59	80	20 3 ×

- 66 -  
- 68 -  
- 510 -

規定した粘度数は 0.41 であった。  
実験例10および11では実施例8と同じ方法でポリフェニレンエーテルを合成した。  
耐化性がポリフェニレンエーテル基置換ボリマーに示すようにプロパノール基を用いて実験例1～7とまったく同じ方法で実験を行った。いずれもべたつきのない表面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもダル化は起こらず、機械強度に悪影響を及ぼさなかった。

上で説明したフィルムを用い、実施例1～7と同様の方法でプレスした。硬化条件は、200°C×1時である。屈折率の物性測定も実施例1～7と同様である。屈折率が4にまとめた。いずれもアラブラスの成形性は良好であり、硬化後も耐トリクロロエチレン性と耐溶剤性も優れた性

频化温度	冷却方式	升温速率	升温时间	峰带数	峰带宽度	峰带面积	峰带面积比 (%)	(Hz)	(Hz)	峰带正负
实验室例1	280	3.0	0.19	222	10.3	○	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$	实验室例2	280
实验室例3	280	1.3	0.22	225	8.9	○	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$	实验室例4	280
实验室例4	280	0.8	0.18	220	9.1	○	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$	实验室例5	280
实验室例5	280	1.5	0.23	201	8.2	○	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$	实验室例6	280
实验室例6	280	0.9	0.29	203	9.7	○	2.6	$1.5 \times 10^{-3}$	实验室例7	280
实验室例7	280	1.3	0.16	207	8.1	○	2.7	$2.0 \times 10^{-3}$	此数据例1	280
此数据例1	280	2.0	0.26	208	24.5	×	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$	此数据例2	280
此数据例2	280	2.1	0.28	212	23.1	×	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$	此数据例3	280
此数据例3	280	2.2	1.9	204	19.9	×	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$	*	○----外置 E 型化 热 加工机

## 2. 電化水力工事の工事実績(1)

### 3. 演化技术与工业化——从细胞器到成物 (4)

- 74 -

4. 電化素子の三次元構造 - その構成要素 (4)

模块序号	模块名称	PP-E数据采集模块	T A I C 的总线 驱动与数据采集模块	最小功耗设计	唤醒率	唤醒正弦
模块序号8	模块名称8	(Tc)	(%)	唤醒增加量 与“键” (%)	(%)	(1MHz) (1MHz)
模块序号9	模块名称9	200	2.1	0.18	225	10.2
模块序号10	模块名称10	200	3.1	3.1	206	10.1
模块序号11	模块名称11	200	3.5	4.3	205	10.9
模块序号12	模块名称12	280	1.9	-	0.25	204

- 75 -

……無事、或の外壁の引ひだ。

\* \* \* \* \* 外國化學藥品之製法

## 実施例12～18

## 液化性複合材四

表5に示した如くアリル基置換ポリフェニレンエーテルと基材との複合を行った。実施例12～16では、それぞれ実施例2～6と同じ複合性があり、フェニレンエーテル樹脂を用いた同じ樹脂成形で実施例17～19では、それぞれ実施例8～10と同じ複合性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いた同じ樹脂成形で行った。実施例13を代表例にとってその複合化の方法を説明する。

アルキル基の平均回数が10%、粘度数 $\eta_{sp}/C$ が0.61であるアリル基置換PPE・200g、TAIC 22.2g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-(1-ブチルオキシ)ヘキシン-3(日本旭硝子)製バーキシン25B(6.7g)をトリクロロエチレン1.0Lに溶解させた。この溶液に付105g/ボウのガラスクロスを浸透して含浸を行い、23℃で12時間風乾し、さらに80℃で8時間真空乾燥させた。秤られた複合材料のガラスクロスの重量分率は50%であった。この複合性

複合材料は表面の平滑性に優れ、べたつきのないものであった。また全然で3ヶ月間放置してもダル化は起こらず、長期保存性にも優れていた。

実施例17、18では日付48g/ボウのがラスクリオスを用いて基材の重量分率が30%の液化性複合材料を得た。実施例19ではガラスクロスの代わりに日付48g/ボウの石英クロスを用いた。いずれも成形性と耐熱安定性に優れたものであった。

## 液化性複合材五および隔壁性

上記の方法で得た液化性複合材料を12枚組ね合わせ、その両面に35μmの隔壁を置いてプレス成形板により至器から200℃まで100g/cm<sup>2</sup>の圧力を加熱圧縮し、200℃で30分保持後、冷却して厚さ約1.6mmの隔壁板を得た。ただし実施例12では成形条件を220℃×30分とした。また実施例15、16では隔壁を用いていじる液化を行った。得られた隔壁板および隔壁複合材料の物性を表6にまとめた。各物性の測定は次に述べる方法により行った。

で通常的に隔壁を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最大値を示した。

いずれの実施例についても良好な耐トリクロロエーテレン性、耐塩性、耐溶性、耐油性、耐燃性を示した。

(以下余白)

1. 耐トリクロロエチレン性  
隔壁を剥がした隔壁体、または液化複合材料を25度角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出したら5分後の重量増加を次式から求めた。また外観の変化を目視により観察した。

$$\frac{\text{重量増加}}{\text{蒸沸前の重さ}} \times 100(\%)$$

2. 離電率、耐電圧  
1MHzで測定を行った。

3. ハンダ耐熱性  
隔壁を除去した隔壁体、または液化複合材料を25度角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

4. 邪魔引き剥し強さ  
隔壁体から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、隔壁面に幅10mmの平行なり込みを入れた後、面に対して直角になる方向に50mm/分の速さ

実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	液化性 PPE の諸性質		
								試験法	結果	成形 (重量 %)
75℃	75℃	75℃	75℃	75℃	75℃	75℃	75℃	TAIC 脱溶剤	90	10
7	0.39	10	0.61	4	0.60	PPE	4	PPG	90	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	3
30	0.45	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
10	0.61	19	0.47	10	0.60	PPG	10	PPG	50	3
51	0.43	19	0.35	7	0.41	TGA	13	PPG	50	

## (発明の作用および効果)

本発明の第1である優化性多官能ポリフェニレンエーテル基板成形物の特長をまとめて、まず第1にキャスティング法による成形性に優れる点である。例えばボリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などの通常広く用いられてゐるポリフェニレンエーテルでは、溶媒成形性がほとんど無いために、トリアルキソアスレートと混合しておひびきまたはトリアルキシラスレートと混含しても強度のある表面の平滑なフィルムを得ることはできない。これに対し本発明に用いたアリル基および/またはプロパルギル基の効果の双方の効果によるものであり、両者のうちどちらか一方の効果が極めて優れているため本発明の樹脂成形物に用いても強度、表面性に優れたフィルムを得ることができた。しかも表面のバツつさが無くなり良い点にも優れていた。次に第2の特長は貯蔵安定性に優れる点であり、前述またはフィルム状でアル化することなく室温にて3ヶ月間保存が可能であった。第3の特長は、ガラス転移温度が高く液

- 82 -

- 83 -

動性に優れるため、熱成形が行いやすい点である。  
これはトリアルキソアスレートおよび/またはトリアルキシラスレートが可塑剤としての効果を発揮するためであり、転成を過度に進むことによって80-160°Cという低いガラス転移温度が実現できた。

本発明の第2である優化ポリフェニレンエーテル基板成形物の特長は、第1に耐熱性に優れる点である。これはトリアルキシラスレートおよび/またはトリアルキシラスレートの効果と、ポリフェニレンエーテルに導入されたアリル基および/またはプロパルギル基の効果の双方の効果によるものであり、両者のうちどちらか一方の効果が欠けるとトリクロロエチレン中の本体により苦しい酸素や外因の臭味が認められた。第2の特長はポリフェニレンエーテルの選択的特性(低燃點性、低燃點正接)が認められないことである。また、本発明における優化反応は、優化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアルキソアスレ

トおよび/またはトリアルキシラスレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、エボキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に複合反応に起因する水、ガス等の副生成物が生成せず、専一でボイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特長もある。

本発明の第3である優化性複合材料の特長としては、本発明の第1で述べた優化性ポリフェニレンエーテル基板成形物の特長がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特長は優れた耐熱性であり、第2は優れた誘電特性であり、第3は均一でボイドのない成形品が得られるという点であり、第2に貯蔵安定性があり、第3に優れた熱成形性である。

本発明の第4である優化複合材料の特長としては、本発明の第2で述べた優化ポリフェニレンエーテル基板成形物の特長がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特長は優れた耐熱性であり、第2の特長は優れた誘電特性であり、第3に均一でボイドのない成形品が得られるという点である。これに加えて、本発明の複合材料は

以上述べてきた本発明の特長はいずれも、本発明が電子部品プリント基板材料として有利に使用できることを示している。特に、成形性、成形性、2方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル基板、剛性成形による三次元プリント基板、片面または両面印刷基板、多層板用プリフレグ等

- 84 -

- 85 -

- 518 -

実施例12	220	有	6.8	(MHz)	(MHz)	誘電正接 (250°C×120°C)	誘電常数 (MHz)	吸水率 (%)	樹脂成形物 の性質	
									熱成形性	耐熱性
実施例13	200	有	3.0	3.0	2.0×10 <sup>-3</sup>	○	○	1.5		
実施例14	200	有	3.2	3.0	2.0×10 <sup>-3</sup>	○	○	1.8		
実施例15	200	無	3.0	2.5×10 <sup>-3</sup>	○	○	1.9	1.9		
実施例16	200	無	2.9	2.5×10 <sup>-3</sup>	○	○	1.7	1.7		
実施例17	200	無	2.9	2.5×10 <sup>-3</sup>	○	○	1.7	1.7		
実施例18	200	有	6.4	3.0	2.5×10 <sup>-3</sup>	○	○	1.7		
実施例19	200	有	2.1	2.9	2.5×10 <sup>-3</sup>	○	○	1.8		

の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、衛星放送用アンテナ基部、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐燃性接着剤等が挙げられる。

特許出願人 炎化成工業株式会社

代理人 弁理士 対馬 雄也